

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-043848

(43)Date of publication of application : 14.02.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
G03F 7/008
G03F 7/033
H01L 21/027

(21)Application number : 07-197475

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 02.08.1995

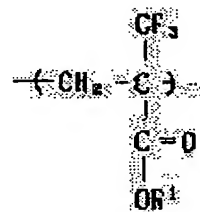
(72)Inventor : KODACHI AKIKO
TAKECHI SATOSHI

(54) RESIST MATERIAL AND RESIST PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a fine pattern without need for troublesome environmental control of atmospheric components or time control by incorporating a specific resin and using a short wavelength exposure light source.

SOLUTION: This resist material contains the resin, containing a repeating unit of acrylate base having a trifluoromethyl substituent or a substituent having the trifluoromethyl group at the terminal, and an alicyclic or aromatic hydrocarbon substituent. The resin may be a copolymer. In such a case, a repeating unit constituting the copolymer with the acrylate based repeating unit is preferably a unit made of acrylic acid, an acrylic ester and the derivative containing the α -substituent, styrene or the derivative or a vinyl ketone and the derivative. The acrylate based repeating unit is preferably a repeating unit expressed by the formula. In the formula, R1 is the alicyclic or aromatic hydrocarbon group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3748596

[Date of registration] 09.12.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-43848

(43) 公開日 平成9年(1997)2月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1		G 0 3 F 7/039	5 0 1
7/008			7/008	
7/033			7/033	
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
				5 6 6
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平7-197475	(71) 出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)8月2日	(72) 発明者	小太刀 明子 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(72) 発明者	武智 敏 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外2名)

(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びレジストパターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 特に短波長露光光源を用いて、大気成分の環境制御や時間管理等に煩わされことなく微細パターンを形成することができる、化学増幅型レジストに代わる新しいレジスト材料を提供し、併せてこの新しいレジスト材料を使ってレジストパターンを形成する方法を提供する。

【解決手段】 本発明のレジスト材料は、トリフルオロメチル置換基又はトリフルオロメチル基を末端に有する置換基と、脂環族又は芳香族炭化水素置換基とを有するアクリレート系の繰り返し単位を含む樹脂を含む。

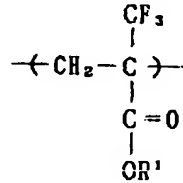
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリフルオロメチル置換基又はトリフルオロメチル基を末端に有する置換基と、脂環族又は芳香族炭化水素置換基とを有するアクリレート系の繰り返し単位を含む樹脂を含むレジスト材料。

【請求項2】 前記アクリレート系繰り返し単位が下式で表される、請求項1記載のレジスト材料。

【化1】



(この式のR¹は脂環族又は芳香族炭化水素基である)

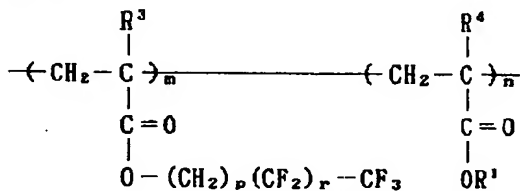
【請求項3】 前記アクリレート系繰り返し単位を含む樹脂が単独重合体である、請求項2記載のレジスト材料。

【請求項4】 前記アクリレート系繰り返し単位を含む樹脂が共重合体である、請求項2記載のレジスト材料。

【請求項5】 前記共重合体の前記アクリレート系繰り返し単位以外の繰り返し単位が、アクリル酸、アクリル酸エステル及びこれらのα置換体を含む誘導体、スチレン及びその誘導体、又はビニルケトン及びその誘導体から得られたものである、請求項4記載のレジスト材料。

【請求項6】 前記樹脂が下式で示される構造を有する、請求項1記載のレジスト材料。

【化2】



(この式のR³は脂環族又は芳香族炭化水素基であり、pは0~5の整数、rは0~5の整数であり、R³とR⁴は炭素数1~4の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、水素又はハロゲンであって、R³とR⁴は同一であっても異なってもよく、mとnは正の整数である)

【請求項7】 前記脂環族炭化水素置換基が、アダマンタンもしくはその誘導体、ノルボルナンもしくはその誘導体、シクロヘキサンもしくはその誘導体、バーヒドロアントラセンもしくはその誘導体、バーヒドロナフタレンもしくはその誘導体、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンもしくはその誘導体、ビシクロヘキサンもしくはその誘導体、スピロ[4.4]ノナンもしくはその誘導体、又はスピロ[4.5]デカンもしくはその誘導体を骨格とする基である、請求項1から6までのいずれか一つに記載のレジスト材料。

【請求項8】 前記芳香族炭化水素置換基が、ベンゼン

2

もしくはその誘導体、ナフタレンもしくはその誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、トリシクロペンタジエンもしくはその誘導体、又はフローレンもしくはその誘導体を骨格とする基である、請求項1から6までのいずれか一つに記載のレジスト材料。

【請求項9】 アジド化合物を更に含む、請求項1から8までのいずれか一つに記載のレジスト材料。

【請求項10】 請求項1から9までのいずれか一つに記載のレジスト材料の溶液を被処理基板上に塗布し、形成したレジスト膜をブリークし、次いでこのレジスト膜を放射線に選択的に露光して所定のパターンの潜像を形成後、現像液でこのレジストパターンを現像することを含む、レジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はレジスト材料及びそれを用いたレジストパターンの形成方法に関し、更に詳しく述べると、高解像性、高感度、そして優れたドライエッチング耐性を有するポジ型レジストと、それを使用してレジストパターンを形成する方法とに関する。本発明は、高性能のレジストを提供し、このレジストは半導体集積回路等の半導体装置の製造に有利に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路は集積化が進んで大規模集積回路(LSI)や超大規模集積回路(VLSI)が実用化されており、また、これとともに、集積回路の最少パターンはサブミクロン領域に及び、今後更に微細化する傾向にある。微細パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上をレジストで被覆し、選択露光を行って所望パターンの潜像を形成した後に、現像してレジストパターンを作り、これをマスクとしてドライエッチングを行い、その後にレジストを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ技術の使用が必須である。

【0003】このリソグラフィ技術において使用される露光光源としてg線(波長436nm)、i線(波長365nm)の紫外線光が使用されているが、パターンの微細化に伴い、より波長の短い遠紫外線光、真空紫外線光、電子線(EB)、X線などが光源として使用されるようになってきている。特に最近では、エキシマレーザー(波長248nmのKrFレーザー、波長193nmのArFレーザー)が露光光源として注目されており、微細パターンの形成に有効であると期待されている。なお、この明細書では、「放射線」なる語を用いた場合、これらの様々の光源からの光、すなわち、紫外線、遠紫外線、真空紫外線、電子線、X線、各種レーザー光等を意味するものである。

【0004】より短波長である真空紫外領域の露光光を用いてサブミクロンパターンを形成するレジスト材料と

10

20

30

40

50

しては、例えば、エステル部にアダマンタン骨格及び酸により脱離する保護基を有するアクリル酸エステル又は α 置換アクリル酸エステルの重合体又は共重合体と、光酸発生剤とを混合して用いる化学増幅型放射線感光材料（特開平4-39665号公報参照）や、エステル部にノルボルナン骨格及び酸により脱離する保護基を有するアクリル酸エステル又は α 置換アクリル酸エステルの重合体又は共重合体と、光酸発生剤とを混合して用いる化学増幅型放射線感光材料（特開平5-257281号公報参照）や、シクロヘキシルマレイミドの重合体又は共重合体と光酸発生剤との混合物を使用する化学増幅型放射線感光材料（特開平5-257285号公報参照）等がある。

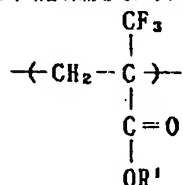
【0005】

【発明が解決しようとする課題】これらの化学増幅型放射線感光性材料（化学増幅型レジスト）は高感度、高解像性を容易に達成できた。ところが、化学増幅型レジストには、光酸発生剤から生じた酸が、基板表面に存在することがあるアルカリ性物質のためにレジスト表面と基板との界面において失活することや、化学増幅型レジストの塗布前に基板上に塗布することがある反射防止膜中へ拡散して酸濃度が低下してしまうといった問題があり、そのため半導体装置の生産の実工程に適用するには、大気成分の環境制御や時間管理等のように制御の必要な項目が多かった。そして従来の化学増幅型レジストにおいては、大気成分の環境制御や時間管理のために、環境制御コーターのように特別な装置を使用することや、レジスト膜上にトップコートを形成するための余分な工程を設けることが必要であった。

【0006】本発明は、特に短波長露光光源を用いて、大気成分の環境制御や時間管理等に煩わされることなく微細パターンを形成することができる新しいレジスト材料の提供を目的とする。本発明のもう一つの目的は、この新しいレジスト材料を使ってレジストパターンを形成する方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のレジスト材料は、トリフルオロメチル置換基又はトリフルオロメチル基を末端に有する置換基と、脂環族又は芳香族炭化水素*



【0012】この式の R^1 は脂環族又は芳香族炭化水素基である。 R^1 で表される脂肪族炭化水素基の例は、次のような化合物を骨格とするものである。

【0013】（1）アダマンタン又はその誘導体

（2）ノルボルナン又はその誘導体

*置換基とを有するアクリレート系の繰返し単位を含む樹脂を含むレジスト材料である。

【0008】トリフルオロメチル置換基は、繰返し単位を構成するアクリレートの α 位にあることができ、そしてトリフルオロメチル基を末端に有する置換基は、アクリレート系繰返し単位のエステル位にあることができる。脂環族又は芳香族置換基は、アクリレート系繰返し単位のエステル位に存在することができる。トリフルオロメチル基を末端に有する置換基がアクリレート系繰返し単位のエステル位にある場合には、脂環族又は芳香族置換基はこのアクリレート系繰返し単位とは別の繰返し単位のエステル位に存在する。従って、この場合には、レジスト材料を構成する樹脂は、エステル位にトリフルオロメチル基を末端に有する置換基を持つアクリレート系繰返し単位と、エステル位に脂環族又は芳香族置換基を持つアクリレート系繰返し単位との共重合体となる。トリフルオロメチル置換基が繰返し単位のアクリレートの α 位にある場合には、レジスト材料を構成する樹脂は単独重合体であってもよく、あるいは共重合体であってもよい。後者の場合、両方の置換基を有するアクリレート系繰返し単位とともに共重合体を形成する繰返し単位は、アクリル酸、アクリル酸エステル及びこれらの α 置換体を含む誘導体、スチレン及びその誘導体、又はビニルケトン及びその誘導体から得られる単位等でよいが、とは言えこれらに限定されるものではない。

【0009】また、本発明のレジストパターン形成方法は、本発明のレジスト材料の溶液を被処理基板上に塗布し、形成したレジスト膜をブリークし、次いでこのレジスト膜を放射線に選択的に露光して所定のパターンの潜像を形成後、現像液でこのレジストパターンを現像することを含む。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のレジスト材料の一つの態様は、下記の式（1）で表される繰返し単位を有する樹脂を含むものである。

【0011】

【化3】

（1）

（3）シクロヘキサン又はその誘導体

（4）パーヒドロアントラセン又はその誘導体

（5）パーヒドロナフタレン又はその誘導体

（6）トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン又はその誘導体

(4)

特開平9-43848

5

(7) ビシクロヘキサン又はその誘導体

(8) スピロ〔4, 4〕ノナン又はその誘導体

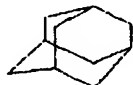
(9) スピロ〔4, 5〕デカン又はその誘導体

【0014】これらの化合物は、それぞれ次の構造式で表される。

【0015】

【化4】

(1) アダマンタン化合物



(2) ノルボルナン化合物



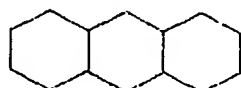
(3) シクロヘキサン



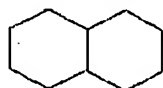
【0016】

【化5】

(4) パーヒドロアントラセン



(5) パーヒドロナフタレン

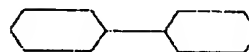
(6) トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン

【0017】

【化6】

6

(7) ビシクロヘキサン



(8) スピロ〔4, 4〕ノナン



(9) スピロ〔4, 5〕デカン



10

【0018】またR¹ で表される芳香族炭化水素基の例は、次のような化合物を骨格とするものである。

【0019】(1) ベンゼン又はその誘導体

(2) ナフタレン又はその誘導体

(3) アントラセン又はその誘導体

(4) トリシクロペンタジエン又はその誘導体

(5) フローレン又はその誘導体

20 【0020】これらの化合物は、それぞれ次の構造式で表される。

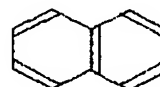
【0021】

【化7】

(1) ベンゼン

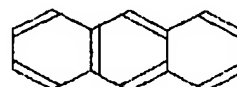


(2) ナフタレン



30

(3) アントラセン

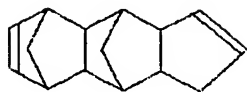


40 【0022】

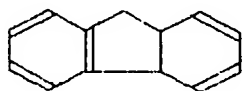
【化8】

7

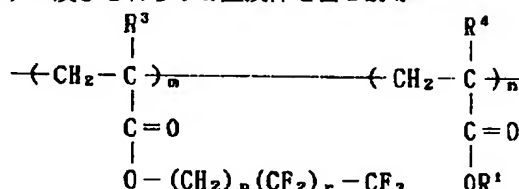
(4) トリシクロペンタジエン



(5) フローレン



【0023】上記の式(I)の繰返し単位を有する樹脂は、単独重合体であってもよく、あるいはほかの繰返し単位をも含む共重合体であってもよい。式(I)の繰返し単位と別の繰返し単位とからなる樹脂である場合には、その別の繰返し単位は、例えば、アクリル酸、アクリル酸エステル及びこれらの α 置換体を含む誘導 *



【0027】この式の R^1 は先に定義されたとおりであり、 p は0~5の整数、 r は0~5の整数であり、 R^3 と R^4 は炭素数1~4の炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、水素又はハロゲンであって、 R^3 と R^4 は同一であっても異なってもよく、 m と n は正の整数である。

【0028】式(II)の共重合体の重量平均分子量は、一般には2000~350万である。重量平均分子量が2000未満では、現像時に露光部と未露光部の現像液への溶解レート差がとれにくく、350万を超えると、露光部が現像液に溶けるようにするには露光量が多くかかり、感度が低下する。重量平均分子量の好ましい範囲は、5万~100万である。また、式(II)の共重合体においては、 $m:n$ の比は好ましくは2:8から8:2までであり、より好ましくは4:6から6:4までである。

【0029】このように、本発明のレジスト材料の樹脂は、トリフルオロメチル置換基又はトリフルオロメチル基を末端に有する置換基と、脂環族又は芳香族炭化水素置換基の両方を有することを特徴としている。トリフルオロメチル基は電子吸引性であることから、この基が存在することにより、樹脂の主鎖の電子密度が低くなり、そのため放射線の露光によって主鎖の分解がより起こりやすくなる。このことから、露光量を多くしなくても、微細なレジストパターンの形成が可能になり、すなわちレジスト材料の感度が高くなる。また、脂環族又は芳香族炭化水素基は、放射線、特にA r Fエキシマレーザー

8

* 体、スチレン及びその誘導体、ビニルケトン及びその誘導体から得られる単位等であり。これらの共重合体においては、式(I)で表される繰返し単位は全繰返し単位のうちの5~100%、好ましくは20~100%を占めることができる。

【0024】式(I)の繰返し単位を有する樹脂の重量平均分子量は、一般には2000~350万である。重量平均分子量が2000未満では、現像時に露光部と未露光部の現像液への溶解レート差がとれにくく、350万を超えると、露光部が現像液に溶けるようにするには露光量が多くかかり、感度が低下する。重量平均分子量の好ましい範囲は、5万~100万である。

【0025】本発明のレジスト材料のもう一つの態様は、下記の式(II)で示される構造を有する樹脂を含むものである。

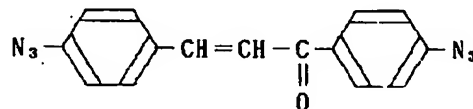
【0026】
【化9】

光に代表される真空紫外線や、電子線のように、より波長の短い放射線の透過を向上させ、更にエッチング耐性も向上させる。こうして、本発明のレジスト材料は、高感度で、高解像性であって、且つエッチング耐性の良好なものとなる。

【0030】下記の実施例において例示されるように、本発明のレジスト材料の樹脂は、適当な出発物質を使用して、通常の有機合成の手法により容易に調製することができる。

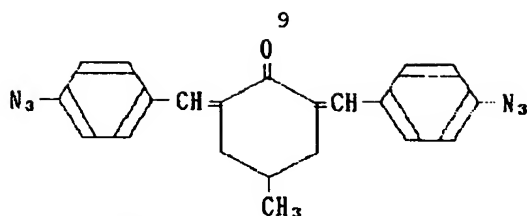
【0031】本発明のレジスト材料は、架橋剤としてアジド化合物を含有することもできる。アジド化合物が存在すると、レジスト材料を基板に塗布後、形成されたレジスト膜を露光前に加熱して樹脂を硬化させることによって、露光部と未露光部との樹脂の分子量差をより大きくすることができ、感度を更に向上させるのが可能になる。本発明で使用するのに適当なアジド化合物の例としては、次式で示される4, 4'-ジアジドカルコンや、

【0032】
【化10】



【0033】次式で示される2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、

【0034】
【化11】



【0035】等を挙げることができる。

【0036】本発明のレジスト材料を使用してレジストパターンを形成する際には、まずレジストの溶液を被処理基板上に塗布する。ここで使用する被処理基板は、半導体装置及びその他の装置において通常用いられているいかなる基板であってもよく、具体的には、シリコン基板、あるいは表面に酸化膜、ポリシリコン膜、窒化膜、アルミニウム膜等を設けたものなどを挙げることができる。これらの基板は、すでに回路が作り込まれていても、あるいは作り込まれていなくてもよい。これらの基板は場合によっては、レジストとの密着性を向上させるために、例えば、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）などのような密着促進剤で前処理しておくことが好ましい。

【0037】レジスト溶液の塗布は、スピンコート、ディップコート、ローラコートなどのような常用の塗布装置を使用して行うことができる。形成されるレジスト膜の膜厚は、そのレジスト膜の用途などのファクタに応じて広く変更し得るとはいうものの、通常約0.3～2.0 μmの範囲である。

【0038】次いで、形成されたレジスト膜を、放射線を選択的に露光する前に約40～230℃の温度で約60～180秒間にわたってプリベークする。このプリベークには、例えば、ホットプレートのような加熱手段を用いることができる。

【0039】レジスト膜のプリベーク後、そのレジスト膜を常用の露光装置の放射線で選択的に露光する。適当な露光装置は、市販の紫外線（遠紫外線・真空紫外線）露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、エキシマステッパ、その他であるが、特にアルゴンフッ素レーザー光又は電子線を光源とする露光が好ましい。露光条件は、その都度適当な条件を選択することができる。この選択露光の結果、レジストの主成分である樹脂自体が分解して、現像液に対して溶解可能になる。

【0040】その後、このレジスト膜を適当な有機溶剤系現像液で、常法にしたがって現像する。現像の結果、レジスト膜の露光域が溶解除去せしめられてレジストパターンが形成される。最後に、常法に従って乾燥し、レジストパターンが得られる。

【0041】本発明のレジスト材料は、耐ドライエッチング性に優れていることから、例えばシリコン酸化膜を四フッ化炭素等のプラズマでドライエッチングする際に、レジストパターンをマスクとして使用して基板加工を行うことができる。

(6)

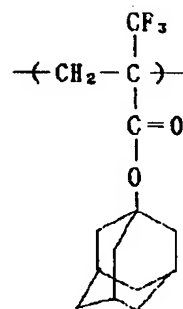
【0042】

【実施例】次に、実施例を参照して本発明を更に説明する。なお、下記の実施例はほんの一例であって、これによって本発明が限定されるものではないことは言うまでもない。

【0043】（実施例1）開始剤のカリウム-*t*-ブトキシド（モノマーの0.1モル%）を重合容器に仕込み、モノマーの5倍量の溶剤テトラヒドロフランを加えた。-78℃にしたこの反応容器中に α -トリフルオロメチル-1-アダマンチルアクリレートを加え、反応容器内が再び-78℃になってから18-クラウン-6をカリウム-*t*-ブトキシドと等量加え、-78℃で約4時間にわたって重合させた。重合の完結後、*n*-ヘキサンを沈殿剤として精製を行なった。次式により表わされる α -トリフルオロメチル-1-アダマンチルアクリレート単独重合体が得られた。

【0044】

【化12】



20

30

40

50

【0045】得られた重合体は、重量平均分子量（ M_w ）が220,000、分散度（ M_w/M_n ）が1.21であった。

【0046】（実施例2）実施例1において調製した α -トリフルオロメチル-1-アダマンチルアクリレート重合体をシクロヘキサノンに溶解した。得られた溶液を、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）で前処理したシリコン基板上に膜厚1.0 μmでスピンコートし、ホットプレート上で150℃で100秒間プリベークした。プリベークの完了後、得られたレジスト膜をArFエキシマ露光装置で波長193 nmのArFレーザー光のパターンに選択露光した。続いて、レジスト膜をヘプタンで120秒間現像し、現像液をスピンオフした。露光に用いたレーザー光パターンに相当する所望のレジストパターンが、パターンの剥がれを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量のしきいエネルギー E_{th} は350 mJ/cm²であり、0.25 μmライン・アンド・スペースを解像した。

【0047】（実施例3）実施例2の手順に従ってホットプレート上で150℃で100秒間プリベークした試料を、2週間大気中に放置した後に、実施例2と同様にパターン化した。得られた結果は実施例2と同じであっ

た。

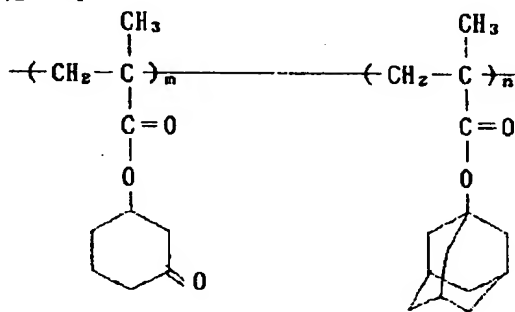
【0048】(実施例4) 実施例2の手順に従ってレジスト膜を形成し、露光後に、トップコートを施さず2日間大気中に放置してから、実施例2と同様に現像を行ってレジストパターンを形成した。この場合にも、得られた結果は実施例2と同じであった。

【0049】(実施例5) 表面に反射防止用の有機膜を設けたシリコン基板を使用し、実施例2と同じ手順で処理を行った。この場合においても、得られた結果はやはり実施例2と同じであった。反射防止膜を用いると化学増幅型レジストの場合に認められるレジストパターンの掘引きは、観察されなかった。

【0050】(比較例1) 下式で表されるメタクリ酸3-オキソシクロヘキシル-メタクリ酸アダマンチル共重合体(Mw=15,000、式中のm/n比は50/50)

【0051】

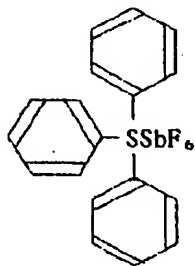
【化13】



【0052】と、下式で示される光酸発生剤

【0053】

【化14】



【0054】からなる、既に知られている化学増幅型レジストを、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で前処理したシリコン基板上に膜厚0.7μmになるようにスピコートし、ホットプレート上で100℃で100秒間ブリベークした。更にその上に飽和炭化水素樹脂からなるトップコート膜を塗布し、レジスト膜を先の実施例と同じArFエキシマ露光装置で波長193nmのArFレーザー光のパターンに選択露光した。露光後1分30秒以内に100℃で60秒間ベークし、そしてトップコート膜を溶剤で剥離した。レジスト膜を0.27Nの

テトラメチルブチルアンモニウムハイドロキシド(TBAH)水溶液で120秒間現像し、更に純水で30秒間リンスした。露光に用いたレーザー光パターンに相当する所望のレジストパターンが、パターンの剥がれを生じることなく得られた。本例での照射線量のしきいエネルギー E_{th} は13.5mJ/cm²であり、0.25ライン・アンド・スペースを解像した。

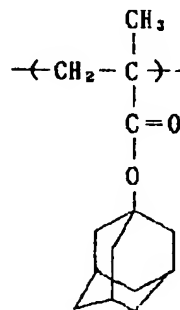
【0055】ここで、レジスト塗布後トップコートなしで2週間大気中に放置した試料を用いたところ、上記と同じ結果は得られず、パターンは解像しなかった。また、レジスト膜を塗布後に、トップコートを塗布しないで直ちに露光を行ってから2時間大気中に放置すると、やはり上記と同じ結果は得られず、パターンは解像しなかった。更に、表面に反射防止用有機膜を設けたシリコン基板を使用した場合には、形成したレジストパターンに掘引きが観察された。

【0056】この比較例1と実施例2～5とを比べると、従来の化学増幅型レジストを用いた場合には、本発明のレジストを用いた場合よりも感度が高いとは言うものの、大気成分の環境制御や時間管理を厳しくするのが不可欠であることが分かる。また、化学増幅型レジストの場合には基板表面に反射防止膜を設けると、酸発生剤から生じた酸がこの膜へ拡散してレジスト膜中の酸濃度が低下し、そのため形成したレジストパターンに掘引きの現象が認められるのに対して、本発明のレジストを用いればそのような有害な現象は認められないことが分かる。

【0057】(比較例2) 下式で示されるように、α位にトリフルオロメチル基ではなく、メチル基を有する、1-アダマンチルメタクリレート単独重合体を、実施例1のα-トリフルオロメチル-1-アダマンチルアクリレートの代わりに1-アダマンチルメタクリレートを用いて実施例1と同様のやり方でもって調製した。この重合体の重量平均分子量(Mw)は300,000、分散度(Mw/Mn)は1.86であった。

【0058】

【化15】



【0059】この重合体を使って、実施例2と同じ手順によりレジストパターンを形成した。この場合の照射線量のしきいエネルギー E_{th} は6800mJ/cm²、

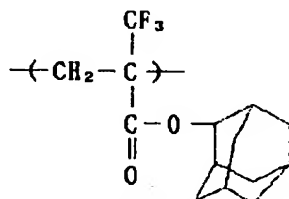
13

0.60 μmライン・アンド・スペースを解像した。このように、α位にトリフルオロメチル置換基のないアクリレート樹脂のレジスト材料にあっては、感度、解像力ともに本発明のレジスト材料より格段に劣ることが分かる。

【0060】（実施例6）実施例1におけるモノマーのα-トリフルオロメチル-1-アダマンチルアクリレートを、α-トリフルオロメチル-2-アダマンチルアクリレートに替えたことを除いて、実施例1の手順を繰り返し、次式で表されるα-トリフルオロメチル-2-アダマンチルアクリレート単独重合体（Mw=200,000、Mw/Mn=1.24）を得た。

【0061】

【化16】

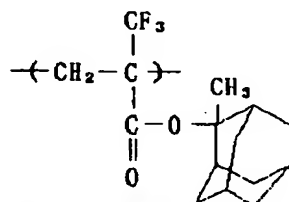


【0062】次に、この重合体を用いて、実施例2～5を繰り返した。いずれの場合にも、照射線量のしきいエネルギー E_{th} は350 mJ/cm²であり、0.25 μmライン・アンド・スペースを解像し、実施例2～5の場合と同じ性能であることが示された。また、反射防止膜を使用した場合にも、レジストパターンの裾引きは認められなかった。

【0063】（実施例7）実施例1におけるモノマーのα-トリフルオロメチル-1-アダマンチルアクリレートを、α-トリフルオロメチル-1-メチルアダマンチルアクリレートに替えたことを除き、実施例1の手順を繰り返して、次式で表されるα-トリフルオロメチル-1-メチルアダマンチルアクリレート単独重合体（Mw=310,000、Mw/Mn=1.15）を得た。

【0064】

【化17】



【0065】次に、この重合体を用いて、実施例2～5を繰り返した。いずれの場合にも、照射線量のしきいエネルギー E_{th} は350 mJ/cm²、0.25 μmライン・アンド・スペースを解像し、実施例2～5の場合と同じ性能であることが示された。また、反射防止膜を使用した場合にも、レジストパターンの裾引きは観測されなかった。

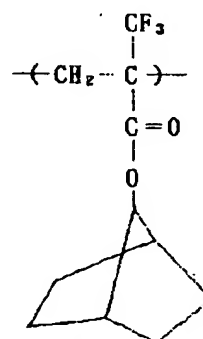
【0066】（実施例8）開始剤のカリウム-tert-

14

キンド（モノマーの0.1モル%）を重合容器に仕込み、モノマーの5倍量の溶剤テトラヒドロフランを加えた。-78℃にしたこの反応容器中にα-トリフルオロメチルノルボルニルアクリレートを加え、反応容器内が再び-78℃になってから18-クラウン-6をカリウム-tert-ブトキシドと等量加え、-78℃で約4時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行なった。これにより、次式で表されるα-トリフルオロメチルノルボルニルアクリレート単独重合体を得られた。

【0067】

【化18】



【0068】得られた重合体は、重量平均分子量（Mw）が250,000、分散度（Mw/Mn）が1.27であった。

【0069】（実施例9）実施例8で調製したα-トリフルオロメチルノルボルニルアクリレート重合体をシクロヘキサノンに溶解した。得られた溶液を、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）で前処理したシリコン基板上に膜厚1.0 μmでスピンコートし、ホットプレート上で150℃で100秒間ブリベークした。ブリベーク完了後、得られたレジスト膜を実施例2で使用したのと同じArFエキシマ露光装置で波長193 nmのArFレーザー光のパターンに選択露光した。続いて、レジスト膜をヘプタンで120秒間現像し、現像液をスピンオフした。露光に用いたレーザー光パターンに相当する所望のレジストパターンが、パターンの剥がれを生じることなく得られた。本例での照射線量のしきいエネルギー E_{th} は360 mJ/cm²であり、0.25 μmライン・アンド・スペースを解像した。

【0070】（実施例10）実施例9の手順に従ってホットプレート上で150℃で100秒間ブリベークした試料を、2週間大気中に放置した後に、実施例9と同様にパターン化した。得られた結果は実施例9と同じであった。

【0071】（実施例11）実施例9の手順に従ってレジスト膜を形成し、露光後に、トップコートをし、2日間大気中に放置してから、実施例9と同様に現像を行ってレジストパターンを形成した。この場合にも、得

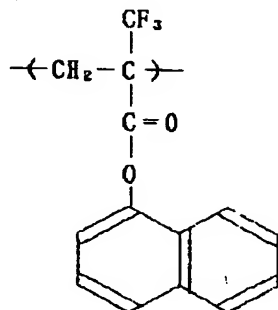
られた結果は実施例9と同じであった。

【0072】(実施例12) 表面に反射防止用の有機膜を設けたシリコン基板を用いて、実施例9と同じ手順に従って処理を行った。この場合にも、得られた結果はやはり実施例9と同じであった。レジストパターンの裾引きも認められなかった。

【0073】(実施例13) 開始剤のカリウム-*t*-ブトキシド(モノマーの0.1モル%)を重合容器に仕込み、モノマーの5倍量の溶剤テトラヒドロフランを加えた。-78℃にしたこの反応容器中に α -トリフルオロメチルナフチルアクリレートを加え、反応容器内が再び-78℃になってから18-クラウン-6をカリウム-*t*-ブトキシドと等量加え、-78℃で約4時間にわたって重合させた。重合の完結後、*n*-ヘキサンを沈殿剤として精製を行なった。これにより、次式で表わされる α -トリフルオロメチルナフチルアクリレート単独重合体が得られた。

【0074】

【化19】



【0075】この重合体は、重量平均分子量(Mw)が320,000、分散度(Mw/Mn)が1.30であった。

【0076】(実施例14) 実施例13で調製した α -トリフルオロメチルナフチルアクリレート重合体をシクロヘキサノンに溶解した。この溶液を、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で前処理したシリコン基板上に膜厚1.0 μ mでスピンコートし、ホットプレート上で150℃で100秒間ブリベークした。ブリベークの完了後、得られたレジスト膜をArFエキシマ露光装置で波長193nmのArFレーザー光のパターンに選択露光した。続いて、レジスト膜をヘブタンで120秒間現像し、現像液をスピンオフした。露光に用いたレーザー光パターンに相当する所望のレジストパターンが、パターンの剥がれを生じることなく得られた。照射線量のしきいエネルギー E_{th} は600mJ/cm²であり、0.25 μ mライン・アンド・スペースを解像した。

【0077】(実施例15) 実施例14の手順に従ってホットプレート上で150℃で100秒間ブリベークした試料を、2週間大気中に放置した後に、実施例14と同じようにパターン化した。得られた結果は実施例14

と同じであった。

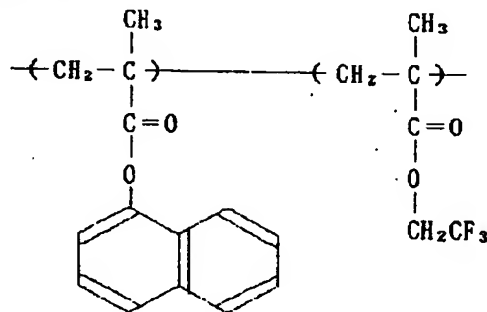
【0078】(実施例16) 実施例14の手順に従ってレジスト膜を形成し、露光後に、トップコートを施さずに2日間大気中に放置してから、実施例14と同様に現像を行ってレジストパターンを形成した。この場合にも、得られた結果は実施例14と同じであった。

【0079】(実施例17) 表面に反射防止用有機膜を設けたシリコン基板を使用して、実施例14と同じ手順に従って処理を行った。この場合にも、得られた結果はやはり実施例14と同じであった。レジストパターンの裾引きも認められなかった。

【0080】(実施例18) 反応容器中でナフチルメタクリレートと2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートを1:1のモル比で混合し、これらのモノマーの0.1モル%の量の開始剤2,2'-アゾビス(イソプロピロニトリル)(AIBN)を加え、そしてモノマーの2倍量の溶剤トルエンに溶かした。この反応系を80℃にし、約8時間にわたって重合させた。重合の完結後、*n*-ヘキサンを沈殿剤として精製を行なった。次式により表わされるナフチルメタクリレート-2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート共重合体が得られた。

【0081】

【化20】



【0082】得られた重合体は、共重合比1:1、重量平均分子量(Mw)が210,000、分散度(Mw/Mn)が2.38であった。

【0083】(実施例19) 実施例18において調製したナフチルメタクリレート-2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート重合体をシクロヘキサノンに溶解した。得られた溶液を、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で前処理したシリコン基板上に膜厚1.0 μ mでスピンコートし、ホットプレート上で150℃で100秒間ブリベークした。ブリベークの完了後、得られたレジスト膜をArFエキシマ露光装置で波長193nmのArFレーザー光のパターンに選択露光した。続いて、レジスト膜をヘブタンで120秒間現像し、現像液をスピンオフした。露光に用いたレーザー光パターンに相当する所望のレジストパターンが、パターンの剥がれを生じることなく得られた。なお、本例での照射線量のしきいエネルギー E_{th} は780mJ/cm²であり、0.2

5 μm ライン・アンド・スペースを解像した。

【0084】（実施例20）実施例19の手順に従ってホットプレート上で150℃で100秒間ブリベークした試料を、2週間大気中に放置した後に、実施例19と同様にパターン化した。得られた結果は実施例19と同じであった。

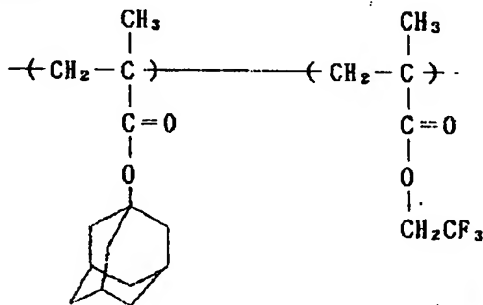
【0085】（実施例21）実施例19の手順に従ってレジスト膜を形成し、露光後に、トップコートをし、2日間大気中に放置してから、実施例19と同様に現像を行ってレジストパターンを形成した。この場合にも、得られた結果は実施例19と同じであった。

【0086】（実施例22）表面に反射防止用有機膜を設けたシリコン基板を使用して、実施例19と同じ手順に従って処理を行った。この場合にも、得られた結果はやはり実施例19と同じであった。レジストパターンの裾引きも認められなかった。

【0087】（実施例23）反応容器中で1:1のモル比の2-アダマンチルメタクリレートと2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレートを混合し、開始剤のAIBNをモノマーの0.1モル%加えて、モノマーの2倍量の溶剤トルエンに溶かした。この反応系を80℃にし、約8時間にわたって重合させた。重合の完結後、n-ヘキサンを沈殿剤として精製を行なった。これにより、次式で表わされる2-アダマンチルメタクリレート-2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート共重合体が得られた。

【0088】

【化21】



【0089】この重合体は、共重合比1:1、重量平均分子量(Mw)が240,000、分散度(Mw/Mn)が2.62であった。

【0090】（実施例24）実施例23で調製した2-アダマンチルメタクリレート-2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート重合体をシクロヘキサノンに溶解した。この溶液を、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で前処理したシリコン基板上に膜厚1.0 μm でスピンコートし、ホットプレート上で150℃で100秒間ブリベークした。ブリベークの完了後、得られたレジスト膜をArFエキシマ露光装置で波長193 nmのArFレーザー光のパターンに選択露光した。続いて、レ

ジスト膜をヘブタンで120秒間現像し、現像液をスピノフした。露光に用いたレーザー光パターンに相当する所望のレジストパターンが、パターンの剥がれを生じることなく得られた。照射線量のしきいエネルギー E_{th} は720 mJ/cm²であり、0.25 μm ライン・アンド・スペースを解像した。

【0091】（実施例25）実施例24の手順に従ってホットプレート上で150℃で100秒間ブリベークした試料を、2週間大気中に放置した後に、実施例24と同様にパターン化した。得られた結果は実施例24と同じであった。

【0092】（実施例26）実施例24の手順に従ってレジスト膜を形成し、露光後に、トップコートをし、2日間大気中に放置してから、実施例24と同様に現像を行ってレジストパターンを形成した。この場合にも、得られた結果は実施例24と同じであった。

【0093】（実施例27）表面に反射防止用有機膜を設けたシリコン基板を使用して、実施例24と同じ手順に従って処理を行った。この場合にも、得られた結果はやはり実施例24と同じであった。レジストパターンの裾引きも認められなかった。

【0094】（実施例28）実施例23で調製した2-アダマンチルメタクリレート-2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート重合体にこの重合体の5重量%の量の4, 4'-ジアジドカルコンを加え、そしてシクロヘキサノンに溶解した。この溶液を、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)で前処理したシリコン基板上に膜厚1.0 μm でスピンコートし、ホットプレート上で200℃で150秒間ブリベークした。ブリベークの完了後、得られたレジスト膜をArFエキシマ露光装置で波長193 nmのArFレーザー光のパターンに選択露光した。続いて、レジスト膜をキシレンで180秒間現像し、現像液をスピノフした。露光に用いたレーザー光パターンに相当する所望のレジストパターンが、パターンの剥がれを生じることなく得られた。照射線量のしきいエネルギー E_{th} は80 mJ/cm²であり、0.25 μm ライン・アンド・スペースを解像した。

【0095】（実施例29）実施例28の手順に従ってホットプレート上で200℃で150秒間ブリベークした試料を、2週間大気中に放置した後に、実施例28と同様にパターン化した。得られた結果は実施例28と同じであった。

【0096】（実施例30）実施例28の手順に従ってレジスト膜を形成し、露光後に、トップコートをし、2日間大気中に放置してから、実施例28と同様に現像を行ってレジストパターンを形成した。この場合にも、得られた結果は実施例28と同じであった。

【0097】（実施例31）表面に反射防止用有機膜を設けたシリコン基板を使用して、実施例28と同じ手順に従って処理を行った。この場合にも、得られた結果は

やはり実施例 28 と同じであった。レジストパターンの掘引きも認められなかった。

【0098】

【発明の効果】従来の短波長露光用の化学増幅型レジスト材料が、大気成分の環境制御や時間管理のために環境制御コーターやトップコートのように特別な装置や膜の使用を必要としていたのと対照的に、本発明のレジスト*

*材料は、基板への塗布後及び現像前等の工程間での放置時間や環境雰囲気によって左右されずに、微細パターンを安定して形成するのを可能にする。そしてこのように優れた特性を備えたレジスト材料を用いる本発明のレジストパターン形成方法によれば、環境制御コーターのような特別な装置を使用せずに、しかも簡単な工程管理によって、安定な微細パターンを形成するのが可能になる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/30

5 6 9 F

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

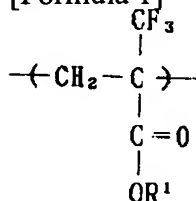
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The resist ingredient containing resin including the repeat unit of the acrylate system which has the substituent which has a trifluoromethyl substituent or a trifluoromethyl radical at the end, and an alicycle group or an aromatic hydrocarbon substituent.

[Claim 2] The resist ingredient according to claim 1 by which said acrylate system repeat unit is expressed with a bottom type.

[Formula 1]



(R1 of this formula is an alicycle group or an aromatic hydrocarbon radical)

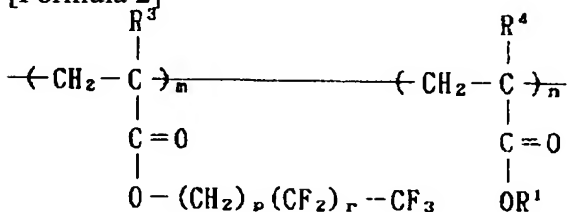
[Claim 3] The resist ingredient according to claim 2 whose resin including said acrylate system repeat unit is a homopolymer.

[Claim 4] The resist ingredient according to claim 2 whose resin including said acrylate system repeat unit is a copolymer.

[Claim 5] The resist ingredient according to claim 4 obtained from the derivative with which repeating units other than said acrylate system repeat unit of said copolymer contain an acrylic acid, acrylic ester, and these alpha substitution products, styrene and its derivative or a vinyl ketone, and its derivative.

[Claim 6] The resist ingredient according to claim 1 which has the structure by which said resin is shown by the bottom formula.

[Formula 2]



(You may differ, even if R3 and R4 are the same, and R1 of this formula is an alicycle group or an aromatic hydrocarbon radical, p is the integer of 0-5, r is the integer of 0-5, R3 and R4 are the hydrocarbon groups, the halogenated hydrocarbon radicals, the hydrogen, or the halogens of carbon numbers 1-4, and m and n are positive integers)

[Claim 7] The resist ingredient of any one publication to claims 1-6 said whose alicycle group hydrocarbon substituent is a radical which makes a frame adamantane or its derivative, norbornane or its derivative, a cyclohexane or its derivative, a par hydronalium anthracene or its derivative, par hydronalium naphthalene or its derivative, tricyclo [5.2.1.02.6] Deccan or its derivative, a bicyclo hexane or its derivative, spiro [4, 4]

nonane, its derivative, spiro [4, 5] Deccan, or its derivative.

[Claim 8] The resist ingredient of any one publication to claims 1-6 said whose aromatic hydrocarbon substituent is a radical which makes a frame benzene or its derivative, naphthalene or its derivative, an anthracene or its derivative, tricyclo pentadiene, its derivative, FUIOREN, or its derivative.

[Claim 9] The resist ingredient of any one publication to claims 1-8 which contains an azide compound further.

[Claim 10] The formation approach of a resist pattern which applies the solution of the resist ingredient of any one publication to claims 1-9 on a processed substrate, and includes prebaking the formed resist film, exposing this resist film alternatively in a radiation subsequently, and developing this resist pattern with a developer after forming the latent image of a predetermined pattern.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] When this invention is described in more detail about the formation approach of a resist pattern of having used a resist ingredient and it, it relates to high definition, high sensitivity and the positive resist that has the outstanding dry etching resistance, and the approach of forming a resist pattern using it. This invention can offer the resist of high performance and this resist can be used for it in favor of manufacture of semiconductor devices, such as a semiconductor integrated circuit.

[0002]

[Description of the Prior Art] in recent years, integration progresses and a large-scale integrated circuit (LSI) and a very large-scale integrated circuit (VLSI) put a semiconductor integrated circuit in practical use -- having -- **** -- moreover, this -- the minimum pattern of an integrated circuit -- a submicron field -- and it is in the inclination to be further made detailed from now on. Use of the lithography technique of obtaining a desired pattern is indispensable by covering with a resist a processed substrate [in which the thin film was formed] top in formation of a detailed pattern, developing negatives, making a resist pattern, after performing selection exposure and forming the latent image of a request pattern, performing dry etching by making this into a mask, and removing a resist after that.

[0003] Although the ultraviolet-rays light of g line (wavelength of 436nm) and i line (wavelength of 365nm) is used as the exposure light source used in this lithography technique, far-ultraviolet-rays light with more short wavelength, vacuum-ultraviolet-radiation light, an electron ray (EB), an X-ray, etc. are increasingly used as the light source with detailed-izing of a pattern. Recently, excimer laser (KrF laser with a wavelength of 248nm, ArF laser with a wavelength of 193nm) especially attracts attention as the exposure light source, and it is expected that it is effective in formation of a detailed pattern. "Radiation" In addition, on these specifications, when the becoming word is used, mean the light from these various light sources, i.e., ultraviolet rays, far ultraviolet rays, vacuum ultraviolet radiation, an electron ray, an X-ray, various laser light, etc.

[0004] As a resist ingredient which forms a submicron pattern using the exposure light of the vacuum-ultraviolet field which is short wavelength more For example, the polymer or copolymer of the acrylic ester which has the protective group from which it is desorbed with an adamantane frame and an acid in the ester section, or alpha permutation acrylic ester, The chemistry magnification mold radiation sensitive material (refer to JP,4-39665,A) which mixes and uses a photo-oxide generating agent, The polymer or copolymer of the acrylic ester which has the protective group from which it is desorbed with a norbornane frame and an acid in the ester section, or alpha permutation acrylic ester, There are chemistry magnification mold radiation sensitive material (refer to JP,5-257281,A) which mixes and uses a photo-oxide generating agent, chemistry magnification mold radiation sensitive material (refer to JP,5-257285,A) which uses the mixture of the polymer of cyclohexyl maleimide or a copolymer, and a photo-oxide generating agent.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] These chemistry magnification mold radiation photosensitivity ingredients (chemistry magnification mold resist) have attained high sensitivity and high definition easily. However, the thing which the acid produced from the photo-oxide generating agent deactivates in the interface of a resist front face and a substrate in a chemistry magnification mold resist for the alkaline

substance which may exist in a substrate front face, In order to be spread into the antireflection film which may be applied on a substrate before spreading of a chemistry magnification mold resist, and for there to be a problem that acid concentration will fall, therefore to have applied to the real process of production of a semiconductor device, there were many required items of control like the environmental control of an atmospheric-air component, or time management. And in the conventional chemistry magnification mold resist, it was required to use special equipment like an environmental control coating machine for the environmental control of an atmospheric-air component or time management or to establish the excessive process for forming topcoat on the resist film.

[0006] This invention aims at offer of the new resist ingredient which can form a detailed pattern especially using the short wavelength exposure light source, without troubling to environmental control, time management, etc. of an atmospheric-air component. Another purpose of this invention is offering the approach of forming a resist pattern using this new resist ingredient.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The resist ingredient of this invention is a resist ingredient containing resin including the repeat unit of the acrylate system which has the substituent which has a trifluoromethyl substituent or a trifluoromethyl radical at the end, and an alicycle group or an aromatic hydrocarbon substituent.

[0008] The substituent which has a trifluoromethyl radical at the end can be at least in the ester of an acrylate system repeat unit by the ability of a trifluoromethyl substituent being in the alpha position of the acrylate which constitutes a repeat unit. An alicycle group or an aromatic substitution radical can exist at least in the ester of an acrylate system repeat unit. When the substituent which has a trifluoromethyl radical at the end is at least in the ester of an acrylate system repeat unit, an alicycle group or an aromatic substitution radical exists at least in the ester of a repeat unit other than this acrylate system repeat unit.

Therefore, the resin which constitutes a resist ingredient serves as a copolymer of the acrylate system repeat unit which has the substituent which has a trifluoromethyl radical at the end at least in ester, and the bitter taste lied system repeat unit which has an alicycle group or an aromatic substitution radical at least in ester in this case. When a trifluoromethyl substituent is in the alpha position of the acrylate of a unit repeatedly, the resin which constitutes a resist ingredient may be a homopolymer, or may be a copolymer. Although the unit acquired from the derivative containing an acrylic acid, acrylic ester, and these alpha substitution products, styrene and its derivative or a vinyl ketone, and its derivative is sufficient as the repeat unit which forms a copolymer with the acrylate system repeating unit which has both substituents in the case of the latter, it is not limited to these.

[0009] Moreover, the resist pattern formation approach of this invention includes prebaking the resist film which applied and formed the solution of the resist ingredient of this invention on the processed substrate, exposing this resist film alternatively in a radiation subsequently, and developing this resist pattern with a developer after forming the latent image of a predetermined pattern.

[0010]

[Embodiment of the Invention] One mode of the resist ingredient of this invention contains the resin which has the repeating unit expressed with the following formula (I).

[0011]

[Formula 3]



[0012] R1 of this formula They are an alicycle group or an aromatic hydrocarbon radical. R1 The example of an aliphatic hydrocarbon radical expressed makes the following compounds a frame.

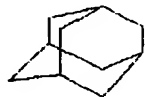
[0013] (1) Adamantane, the derivative (2) norbornane, the derivative (3) cyclohexane, its derivative (4) par hydronalium anthracene, its derivative (5) par hydronalium naphthalene, derivative (6) tricyclo [5.2.1.02.6]

Deccan, its derivative (7) bicyclo hexane, its derivative (8) spiro [4, 4] nonane, derivative (9) spiro [4, 5] Deccan, or its derivative [0014] These compounds are expressed with the following structure expression, respectively.

[0015]

[Formula 4]

(1) アダマンタン化合物



(2) ノルボルナン化合物



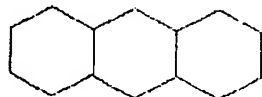
(3) シクロヘキサン



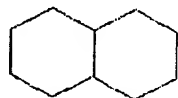
[0016]

[Formula 5]

(4) パーヒドロアントラセン



(5) パーヒドロナフタレン



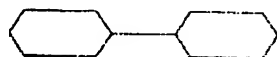
(6) トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカン



[0017]

[Formula 6]

(7) ビシクロヘキサン



(8) スピロ〔4, 4〕ノナン



(9) スピロ〔4, 5〕デカン



[0018] Moreover, R1 The example of an aromatic hydrocarbon radical expressed makes the following compounds a frame.

[0019] (1) Benzene, the derivative (2) naphthalene, the derivative (3) anthracene, its derivative (4) tricyclopentadiene, the derivative (5) FUOREN, or its derivative [0020] These compounds are expressed with the following structure expression, respectively.

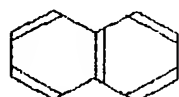
[0021]

[Formula 7]

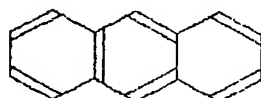
(1) ベンゼン



(2) ナフタレン



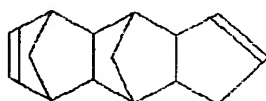
(3) アントラセン



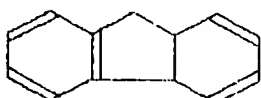
[0022]

[Formula 8]

(4) トリシクロペンタジェン



(5) フローレン



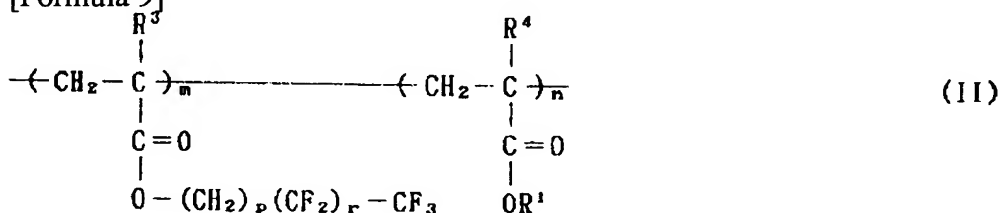
[0023] The resin which has the repeat unit of the above-mentioned formula (I) may be a homopolymer, or may be a copolymer including other repeat units. When it is resin which consists of a repeat unit of a formula (I), and another repeating unit, the another repeating unit is good in the unit acquired from the derivative containing an acrylic acid, acrylic ester, and these alpha substitution products, styrene and its derivative, a vinyl ketone, and its derivative. In these copolymers, as for the repeating unit expressed with a formula (I), inside [it is all repeating units] can occupy 20 - 100% preferably 5 to 100%.

[0024] Generally the weight average molecular weight of the resin which has the repeating unit of a formula (I) is 2000-3,500,000. If weight average molecular weight cannot take the dissolution rate difference to the developer of the exposure section and an unexposed part easily at the time of development and exceeds 3,500,000 less than by 2000, to making it the exposure section melt into a developer, light exposure will be applied mostly, and sensibility will fall. The range where weight average molecular weight is desirable is 50,000-1 million.

[0025] Another mode of the resist ingredient of this invention contains the resin which has the structure shown by the following formula (II).

[0026]

[Formula 9]



[0027] R1 of this formula It is as having defined previously, and p is the integer of 0-5, r is the integer of 0-5, and it is R3. R4 It is the hydrocarbon group, the halogenated hydrocarbon radical, the hydrogen, or the halogen of carbon numbers 1-4, and is R3. R4 You may differ, even if the same, and m and n are positive integers.

[0028] Generally the weight average molecular weight of the copolymer of a formula (II) is 2000-3,500,000. If weight average molecular weight cannot take the dissolution rate difference to the developer of the exposure section and an unexposed part easily at the time of development and exceeds 3,500,000 less than by 2000, to making it the exposure section melt into a developer, light exposure will be applied mostly, and sensibility will fall. The range where weight average molecular weight is desirable is 50,000-1 million. Moreover, in the copolymer of a formula (II), the ratio of m:n is from 2:8 to 8:2 preferably, and is from 4:6 to 6:4 more preferably.

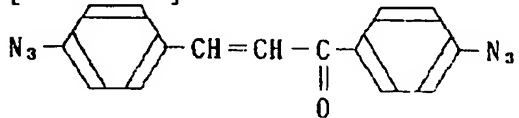
[0029] Thus, the resin of the resist ingredient of this invention is characterized by having both the substituent which has a trifluoromethyl substituent or a trifluoromethyl radical at the end, and an alicycle group or an aromatic hydrocarbon substituent. Since a trifluoromethyl radical is electronic suction nature, when this radical exists, the electron density of the principal chain of resin becomes low, therefore disassembly of a principal chain becomes easier to take place by exposure of a radiation. Even if it does not make [many] light exposure from this, formation of a detailed resist pattern is attained, namely, the sensibility of a resist ingredient becomes high. Moreover, like a radiation especially the vacuum ultraviolet radiation represented by ArF excimer laser light, and an electron ray, an alicycle group or an aromatic hydrocarbon radical raises transparency of a radiation with more short wavelength, and also raises etching resistance further. In this way, the resist ingredient of this invention is high sensitivity, and it is high definition and it becomes what has good etching resistance.

[0030] Suitable starting material can be used for the resin of the resist ingredient of this invention, and it can prepare it easily by the technique of the usual organic synthesis so that it may be illustrated in the following example.

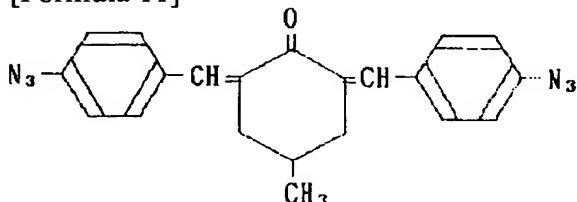
[0031] The resist ingredient of this invention can also contain an azide compound as a cross linking agent. If an azide compound exists, by heating a resist ingredient, before exposing the formed resist film after applying to a substrate, and stiffening resin, the molecular weight difference of the resin of the exposure section and an unexposed part can be enlarged more, and it will become possible to raise sensibility further.

As an example of a suitable azide compound to use it by this invention, it is the 4 and 4'-diazido chalcone shown by the degree type, and [0032].

[Formula 10]



[0033] 2, the 6-bis(4'-azide benzal) 4-methylcyclohexanone, [0034] which are shown by the degree type [Formula 11]



[0035] ** can be mentioned.

[0036] In case a resist pattern is formed using the resist ingredient of this invention, the solution of a resist is first applied on a processed substrate. The processed substrate used here may be what kind of substrate usually used in a semiconductor device and other equipments, and, specifically, can mention what prepared an oxide film, the polish recon film, a nitride, the aluminum film, etc. in the silicon substrate or the front face. It is not necessary to make and these substrates do not need to be full, even if the circuit is already made and jammed. As for these substrates, it is desirable to pretreat with adhesion accelerators, such as hexamethyldisilazane (HMDS), in order to raise adhesion with a resist depending on the case.

[0037] Spreading of a resist solution can be performed using the coater of daily use of a spin coater, a dip coater, a roller coater, etc. Although the thickness of the resist film formed can be widely changed according to factors, such as the purpose for spending of the resist film, the range of it is usually about 0.3-2.0 micrometers.

[0038] Subsequently, the formed resist film is prebaked over about 60 - 180 seconds at the temperature of about 40-230 degrees C, before exposing a radiation alternatively. A heating means like a hot plate can be used for this prebaking.

[0039] It exposes alternatively with the radiation of the aligner of daily use of the resist film after prebaking of the resist film. Although suitable aligners are a commercial ultraviolet-rays (far-ultraviolet-rays and vacuum ultraviolet radiation) aligner, an X-ray aligner, an electron beam machine, an excimer stepper, and others, its exposure which makes the light source especially argon fluorine laser light or an electron ray is desirable. Exposure conditions can choose suitable conditions each time. As a result of this selection exposure, the resin itself which is the principal component of a resist decomposes, and the dissolution becomes possible to a developer.

[0040] Then, this resist film is developed with a suitable organic solvent system developer according to a conventional method. As a result of development, the exposure region of the resist film carries out dissolution removal, and a resist pattern is formed. Finally, it dries according to a conventional method and a resist pattern is obtained.

[0041] From excelling in dry etching-proof nature, in case the resist ingredient of this invention carries out dry etching of the silicon oxide, for example with the plasma of carbon tetrafluoride etc., it can perform substrate processing as a mask using a resist pattern.

[0042]

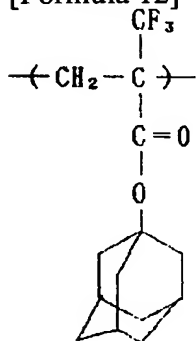
[Example] Next, with reference to an example, this invention is explained further. In addition, the following example is a mere example and it cannot be overemphasized that it is not that to which this invention is limited by this.

[0043] (Example 1) The potassium-t-butoxide (0.1-mol% of a monomer) of an initiator was taught to the polymerization container, and the solvent tetrahydrofuran of the amount of 5 times of a monomer was

added. - alpha-trifluoromethyl-1-adamanthyl acrylate is added into this reaction container made into 78 degrees C, and after the inside of a reaction container became -78 degrees C again, the polymerization of the 18-crown-6 was carried out to potassium-t-butoxide over about 4 hours at equivalent **** and -78 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. The alpha-trifluoromethyl-1-adamanthyl acrylate homopolymer expressed by the degree type was obtained.

[0044]

[Formula 12]



[0045] For the obtained polymer, weight average molecular weight (Mw) is 220,000 and degree of dispersion. (Mw/Mn) It was 1.21.

[0046] (Example 2) The alpha-trifluoromethyl-1-adamanthyl acrylate polymer prepared in the example 1 was dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained solution was carried out by 1.0 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 150 degrees C on the hot plate. Selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer aligner after completion of prebaking at the pattern of ArF laser light with a wavelength of 193nm. Then, the resist film was developed for 120 seconds by the heptane, and the developer was spun off. The resist pattern of the request equivalent to the laser light pattern used for exposure was obtained without producing peeling of a pattern. in addition, the threshold energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 350 mJ/cm2 it is -- 0.25-micrometer Rhine - and - tooth space were resolved.

[0047] (Example 3) After leaving the sample prebaked for 100 seconds at 150 degrees C on the hot plate according to the procedure of an example 2 in two-week atmospheric air, it was patternized like the example 2. The obtained result was the same as the example 2.

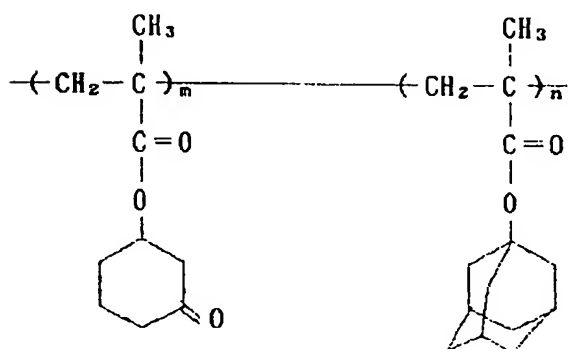
[0048] (Example 4) The resist film was formed according to the procedure of an example 2, after leaving it in atmospheric air for two days, without giving topcoat after exposure, negatives were developed like the example 2 and the resist pattern was formed. Also in this case, the obtained result was the same as the example 2.

[0049] (Example 5) The silicon substrate which prepared the organic film for acid resisting in the front face was used, and it processed in the same procedure as an example 2. Also in this case, the obtained result was the same as the example 2 too. Skirt length of the resist pattern which will be accepted in the case of a chemistry magnification mold resist if the antireflection film is used was not observed.

[0050] (Example 1 of a comparison) The methacrylic-acid 3-oxocyclohexyl-methacrylic-acid adamanthyl copolymer expressed with a bottom type (the m/n ratio in Mw=15,000 and a formula is 50/50)

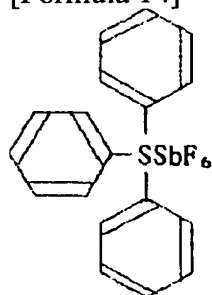
[0051]

[Formula 13]



[0052] The photo-oxide generating agent shown by the bottom formula [0053]

[Formula 14]



[0054] since -- the spin coat of the becoming chemistry magnification mold resist which is already known was carried out so that it might become 0.7 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 100 degrees C on the hot plate. Furthermore, the topcoat film which consists of saturated hydrocarbon resin was applied on it, and selection exposure of the resist film was carried out with the same ArF excimer aligner as a previous example at the pattern of ArF laser light with a wavelength of 193nm. And the topcoat film was exfoliated with the solvent. [after exposure] [within 30 seconds per minute] [100 degrees C] [for 60 seconds] The resist film was developed for 120 seconds in the 0.27-N tetramethylbutyl ammonium hydroxide (TBAH) water solution, and the rinse was further carried out for 30 seconds with pure water. The resist pattern of the request equivalent to the laser light pattern used for exposure was obtained without producing peeling of a pattern. the threshold energy E_{th} of the quantity of radiation in this example -- 13.5 mJ/cm² it is -- 0.25line- and - tooth space were resolved.

[0055] When the sample left without the topcoat after resist spreading in two-week atmospheric air here was used, the same result as the above was not obtained and the pattern was not resolved. Moreover, after exposing immediately without applying topcoat, after applying the resist film, when it was left in 2-hour atmospheric air, the too same result as the above was not obtained and the pattern was not resolved. Furthermore, skirt length was observed by the formed resist pattern when the silicon substrate which prepared the organic film for acid resisting in the front face was used.

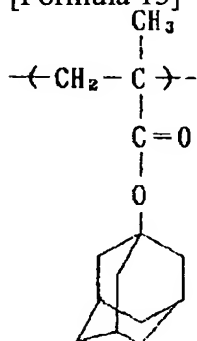
[0056] Although sensibility is higher than the case where the resist of this invention is used when these example 1 of a comparison and examples 2-5 are compared, and the conventional chemistry magnification mold resist is used, it turns out that it is indispensable to make severe the environmental control and time management of an atmospheric-air component. Moreover, when the antireflection film is prepared in a substrate front face in the case of a chemistry magnification mold resist, if the resist of this invention is used for the resist pattern which the acid produced from the acid generator was spread to this film, and the acid concentration in the resist film fell, therefore was formed to the phenomenon of skirt length being accepted, it turns out that such a harmful phenomenon is not accepted.

[0057] (Example 2 of a comparison) As shown in a bottom type, 1-adamantyl methacrylate was used instead of the alpha-trifluoromethyl-1-adamantyl acrylate of an example 1, and 1-adamantyl methacrylate homopolymer which has not a trifluoromethyl radical but a methyl group in an alpha position was prepared

as it is also with the same way as an example 1. The weight average molecular weight (Mw) of this polymer was 300,000, and degree of dispersion (Mw/Mn) was 1.86.

[0058]

[Formula 15]

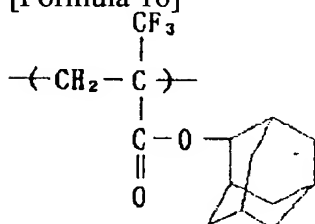


[0059] The resist pattern was formed with the same procedure as an example 2 using this polymer. The threshold energy E_{th} of the quantity of radiation in this case resolved 6800 mJ/cm², 0.60-micrometer Rhine -, and - tooth space. thus, if it is in the resist ingredient of the acrylate resin which does not have a trifluoromethyl substituent in an alpha position, it turns out that sensibility and resolving power are boiled markedly and are inferior to the resist ingredient of this invention.

[0060] (Example 6) Except for having changed the alpha-trifluoromethyl-1-adamanthyl acrylate of the monomer in an example 1 to alpha-trifluoromethyl-2-adamanthyl acrylate, the procedure of an example 1 was repeated and the alpha-trifluoromethyl-2-adamanthyl acrylate homopolymer (Mw=200,000, Mw/Mn=1.24) expressed with a degree type was obtained.

[0061]

[Formula 16]

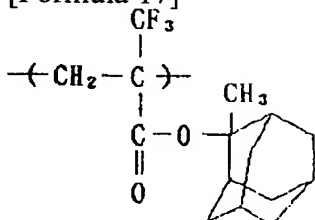


[0062] Next, examples 2-5 were repeated using this polymer. any case -- the threshold energy E_{th} of quantity of radiation -- 350 mJ/cm² it is -- 0.25-micrometer Rhine - and - tooth space were resolved, and it was shown that it is the same engine performance as the case of examples 2-5. Moreover, also when the antireflection film was used, skirt length of a resist pattern was not accepted.

[0063] (Example 7) Except for having changed the alpha-trifluoromethyl-1-adamanthyl acrylate of the monomer in an example 1 to alpha-trifluoromethyl-1-methyl adamantyl acrylate, the procedure of an example 1 was repeated and the alpha-trifluoromethyl-1-methyl adamantyl acrylate homopolymer (Mw=310,000, Mw/Mn=1.15) expressed with a degree type was obtained.

[0064]

[Formula 17]

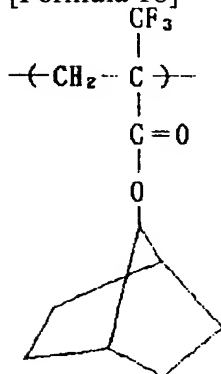


[0065] Next, examples 2-5 were repeated using this polymer. In any case, the threshold energy E_{th} of quantity of radiation resolved 350 mJ/cm², 0.25-micrometer Rhine -, and - tooth space, and it was shown that it is the same engine performance as the case of examples 2-5. Moreover, also when the antireflection film was used, skirt length of a resist pattern was not observed.

[0066] (Example 8) The potassium-t-butoxide (0.1-mol% of a monomer) of an initiator was taught to the polymerization container, and the solvent tetrahydrofuran of the amount of 5 times of a monomer was added. - alpha-trifluoromethyl norbornyl acrylate is added into this reaction container made into 78 degrees C, and after the inside of a reaction container became -78 degrees C again, the polymerization of the 18-crown -6 was carried out to potassium-t-butoxide over about 4 hours at equivalent **** and -78 degrees C. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. Thereby, alpha-trifluoromethyl norbornyl acrylate homopolymer expressed with a degree type was obtained.

[0067]

[Formula 18]



[0068] For the obtained polymer, weight average molecular weight (M_w) is 250,000 and degree of dispersion. (M_w/M_n) It was 1.27.

[0069] (Example 9) alpha-trifluoromethyl norbornyl acrylate polymer prepared in the example 8 was dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained solution was carried out by 1.0 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 150 degrees C on the hot plate. having used the obtained resist film in the example 2 after the completion of prebaking -- selection exposure was carried out with the same ArF excimer aligner at the pattern of ArF laser light with a wavelength of 193nm. Then, the resist film was developed for 120 seconds by the heptane, and the developer was spun off. The resist pattern of the request equivalent to the laser light pattern used for exposure was obtained without producing peeling of a pattern. The threshold energy E_{th} of the quantity of radiation in this example is 360 mJ/cm², and resolved 0.25-micrometer Rhine - and - tooth space.

[0070] (Example 10) After leaving the sample prebaked for 100 seconds at 150 degrees C on the hot plate according to the procedure of an example 9 in two-week atmospheric air, it was patternized like the example 9. The obtained result was the same as the example 9.

[0071] (Example 11) The resist film was formed according to the procedure of an example 9, after leaving it in atmospheric air for two days, without giving topcoat after exposure, negatives were developed like the example 9 and the resist pattern was formed. Also in this case, the obtained result was the same as the example 9.

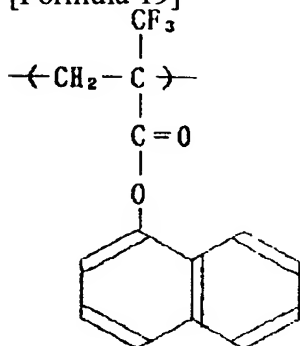
[0072] (Example 12) According to the same procedure as an example 9, it processed using the silicon substrate which prepared the organic film for acid resisting in the front face. Also in this case, the obtained result was the same as the example 9 too. Skirt length of a resist pattern was not accepted, either.

[0073] (Example 13) The potassium-t-butoxide (0.1-mol% of a monomer) of an initiator was taught to the polymerization container, and the solvent tetrahydrofuran of the amount of 5 times of a monomer was added. - alpha-trifluoromethyl naphthyl acrylate is added into this reaction container made into 78 degrees C, and after the inside of a reaction container became -78 degrees C again, the polymerization of the 18-crown -6 was carried out to potassium-t-butoxide over about 4 hours at equivalent **** and -78 degrees C.

It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. Thereby, alpha-trifluoromethyl naphthyl acrylate homopolymer expressed with a degree type was obtained.

[0074]

[Formula 19]



[0075] Weight average molecular weight (Mw) was [320,000 and degree of dispersion (Mw/Mn) of this polymer] 1.30.

[0076] (Example 14) alpha-trifluoromethyl naphthyl acrylate polymer prepared in the example 13 was dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of this solution was carried out by 1.0 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 150 degrees C on the hot plate. Selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer aligner after completion of prebaking at the pattern of ArF laser light with a wavelength of 193nm. Then, the resist film was developed for 120 seconds by the heptane, and the developer was spun off. The resist pattern of the request equivalent to the laser light pattern used for exposure was obtained without producing peeling of a pattern. the threshold energy Eth of quantity of radiation -- 600 mJ/cm2 it is -- 0.25-micrometer Rhine - and - tooth space were resolved.

[0077] (Example 15) After leaving the sample prebaked for 100 seconds at 150 degrees C on the hot plate according to the procedure of an example 14 in two-week atmospheric air, it was patternized like the example 14. The obtained result was the same as the example 14.

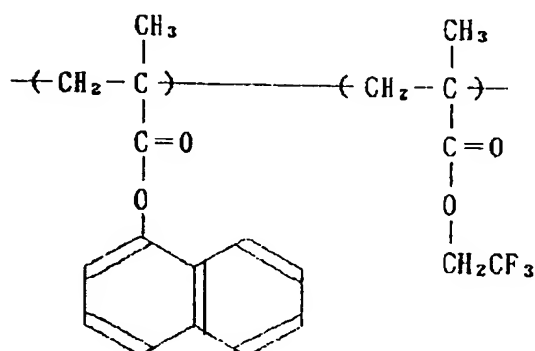
[0078] (Example 16) The resist film was formed according to the procedure of an example 14, after leaving it in atmospheric air for two days, without giving topcoat after exposure, negatives were developed like the example 14 and the resist pattern was formed. Also in this case, the obtained result was the same as the example 14.

[0079] (Example 17) The silicon substrate which prepared the organic film for acid resisting in the front face was used, and it processed according to the same procedure as an example 14. Also in this case, the obtained result was the same as the example 14 too. Skirt length of a resist pattern was not accepted, either.

[0080] (Example 18) Naphthyl methacrylate and 2, 2, and 2-trifluoroethylmethacrylate were mixed by the mole ratio of 1:1 in the reaction container, and the 0.1-mol initiator 2 of % of an amount of these monomers, and 2'-azobis (isobutyronitrile) (azobisuisobutironitoriru) were added, and it melted to the solvent toluene of the amount of 2 double of a monomer. This system of reaction was made into 80 degrees C, and the polymerization was carried out over about 8 hours. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. Naphthyl methacrylate expressed by the degree type - 2, 2, and 2-trifluoroethylmethacrylate copolymer was obtained.

[0081]

[Formula 20]



[0082] The copolymerization ratio 1:1 and weight average molecular weight (Mw) were [210,000 and degree of dispersion (Mw/Mn) of the obtained polymer] 2.38.

[0083] (Example 19) Naphthyl methacrylate prepared in the example 18 - 2, 2, and 2-trifluoroethylmethacrylate polymer was dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of the obtained solution was carried out by 1.0 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 150 degrees C on the hot plate. Selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer aligner after completion of prebaking at the pattern of ArF laser light with a wavelength of 193nm. Then, the resist film was developed for 120 seconds by the heptane, and the developer was spun off. The resist pattern of the request equivalent to the laser light pattern used for exposure was obtained without producing peeling of a pattern. in addition, the threshold energy Eth of the quantity of radiation in this example -- 780 mJ/cm² it is -- 0.25-micrometer Rhine - and - tooth space were resolved.

[0084] (Example 20) After leaving the sample prebaked for 100 seconds at 150 degrees C on the hot plate according to the procedure of an example 19 in two-week atmospheric air, it was patternized like the example 19. The obtained result was the same as the example 19.

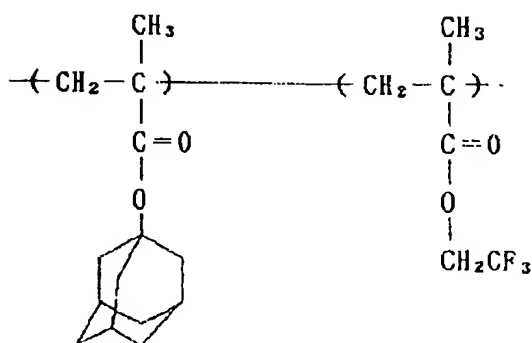
[0085] (Example 21) The resist film was formed according to the procedure of an example 19, after leaving it in atmospheric air for two days, without giving topcoat after exposure, negatives were developed like the example 19 and the resist pattern was formed. Also in this case, the obtained result was the same as the example 19.

[0086] (Example 22) The silicon substrate which prepared the organic film for acid resisting in the front face was used, and it processed according to the same procedure as an example 19. Also in this case, the obtained result was the same as the example 19 too. Skirt length of a resist pattern was not accepted, either.

[0087] (Example 23) 2-adamantyl methacrylate of the mole ratio of 1:1 and 2, 2, and 2-trifluoroethylmethacrylate were mixed in the reaction container, and azobisisobutyronitrile of an initiator was melted to the solvent toluene of the amount of 2 double of the 0.1-mol %, in addition the monomer of a monomer. This system of reaction was made into 80 degrees C, and the polymerization was carried out over about 8 hours. It refined by using n-hexane as a precipitant after the conclusion of a polymerization. 2-adamantyl methacrylate expressed with a degree type by this - 2, 2, and 2-trifluoroethylmethacrylate copolymer was obtained.

[0088]

[Formula 21]



[0089] The copolymerization ratio 1:1 and weight average molecular weight (Mw) were [240,000 and degree of dispersion (Mw/Mn) of this polymer] 2.62.

[0090] (Example 24) 2-adamantyl methacrylate prepared in the example 23 - 2, 2, and 2-trifluoroethylmethacrylate polymer was dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of this solution was carried out by 1.0 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 100 seconds at 150 degrees C on the hot plate. Selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer aligner after completion of prebaking at the pattern of ArF laser light with a wavelength of 193nm. Then, the resist film was developed for 120 seconds by the heptane, and the developer was spun off. The resist pattern of the request equivalent to the laser light pattern used for exposure was obtained without producing peeling of a pattern. the threshold energy Eth of quantity of radiation -- 720 mJ/cm² it is -- 0.25-micrometer Rhine - and - tooth space were resolved.

[0091] (Example 25) After leaving the sample prebaked for 100 seconds at 150 degrees C on the hot plate according to the procedure of an example 24 in two-week atmospheric air, it was patternized like the example 24. The obtained result was the same as the example 24.

[0092] (Example 26) The resist film was formed according to the procedure of an example 24, after leaving it in atmospheric air for two days, without giving topcoat after exposure, negatives were developed like the example 24 and the resist pattern was formed. Also in this case, the obtained result was the same as the example 24.

[0093] (Example 27) The silicon substrate which prepared the organic film for acid resisting in the front face was used, and it processed according to the same procedure as an example 24. Also in this case, the obtained result was the same as the example 24 too. Skirt length of a resist pattern was not accepted, either.

[0094] (Example 28) 2-adamantyl methacrylate prepared in the example 23 - 4 of 5% of the weight of the amount of this polymer and a 4'-diazido chalcone were added to 2, 2, and 2-trifluoroethylmethacrylate polymer, and it dissolved in the cyclohexanone. The spin coat of this solution was carried out by 1.0 micrometers of thickness on the silicon substrate pretreated by hexamethyldisilazane (HMDS), and it was prebaked for 150 seconds at 200 degrees C on the hot plate. Selection exposure of the obtained resist film was carried out with the ArF excimer aligner after completion of prebaking at the pattern of ArF laser light with a wavelength of 193nm. Then, the resist film was developed for 180 seconds by the xylene, and the developer was spun off. The resist pattern of the request equivalent to the laser light pattern used for exposure was obtained without producing peeling of a pattern. the threshold energy Eth of quantity of radiation -- 80 mJ/cm² it is -- 0.25-micrometer Rhine - and - tooth space were resolved.

[0095] (Example 29) After leaving the sample prebaked for 150 seconds at 200 degrees C on the hot plate according to the procedure of an example 28 in two-week atmospheric air, it was patternized like the example 28. The obtained result was the same as the example 28.

[0096] (Example 30) The resist film was formed according to the procedure of an example 28, after leaving it in atmospheric air for two days, without giving topcoat after exposure, negatives were developed like the example 28 and the resist pattern was formed. Also in this case, the obtained result was the same as the example 28.

[0097] (Example 31) The silicon substrate which prepared the organic film for acid resisting in the front face was used, and it processed according to the same procedure as an example 28. Also in this case, the obtained result was the same as the example 28 too. Skirt length of a resist pattern was not accepted, either.

[0098]

[Effect of the Invention] the resist ingredient of this invention make it possible to be stabilize and to form a detailed pattern , without be influence by the neglect time amount and the environmental ambient atmosphere between the processes before [after apply to a substrate] development at that the chemistry magnification mold resist ingredient for conventional short wavelength exposure need use of special equipment or a film like an environmental control coating machine or topcoat for the environmental control of an atmospheric air component , or time management , and a contrast target . And according to the resist pattern formation approach of this invention using the resist ingredient equipped with the property which was excellent in this way, moreover, easy production control enables it to form a stable detailed pattern, without using special equipment like an environmental control coating machine.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.